

## Träger für wässrige Medien

---

### **Beschreibung:**

Die Erfindung betrifft einen Träger für wässrige Medien sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Träger für wässrige Medien.

Für zahlreiche Anwendungen besteht ein Bedarf an partikelförmigen Trägern, die in der Lage sind, Wasser oder allgemein wässrige Medien aufzunehmen und je nach Anwendung auch zu speichern.

So ist es in der Kunststoffverarbeitung häufig erforderlich, feste oder flüssige Additive in geringen Konzentrationen in eine Polymerschmelze einzumischen. Solche Additive können z.B. Antioxidationsmittel, Weichmacher, Duftstoffe, Gleitstoffe, Antistatika, oberflächenaktive Stoffe u. dergl. sein. Vielfach gelangt hierzu ein Masterbatch-Verfahren zur Anwendung, bei dem zunächst ein Konzentrat des einzuarbeitenden Additivs in einem geeigneten Polymer hergestellt wird und dieses Konzentrat dann z.B. über einen Extrusionsprozess in eine Polymerschmelze unter homogener Verteilung des Additivs eingearbeitet wird. Zur Herstellung derartiger Masterbatches werden häufig poröse partikuläre Polymerstrukturen eingesetzt, in deren Poren das jeweilige Additiv eingebracht wird.

In der DE 27 37 745 C2 werden mikroporöse Polymerstrukturen beschrieben, die nach einem Prozess mit thermisch induzierter Phasentrennung aus einer homogenen Schmelze des Polymers und einer mit dem Polymer kompatiblen organischen Flüssigkeit hergestellt werden. Zum einen lassen sich nach der

DE 27 37 745 C2 Strukturen herstellen, die Additive als funktionelle Wirkflüssigkeiten enthalten, wobei die funktionellen Wirkflüssigkeiten gleichzeitig die bei der Herstellung der Polymerstrukturen eingesetzte kompatible organische Flüssigkeit sind, die nach Ausbildung der porösen Polymerstruktur zumindest zum Teil im Poresystem verbleibt. Zum anderen lassen sich nach der DE 27 37 745 C2 ungefüllte mikroporöse Strukturen herstellen, in deren Poresystem nachträglich über Absorptionsmechanismen Additive in organischer Lösung eingebracht werden können. Ähnliche mit Additiven beladbare Strukturen sind auch nach dem in der DE 32 05 289 C2 beschriebenen Verfahren herstellbar.

In der WO 98/55540 werden poröse Polymerpartikel auf Basis von Polyolefinen beschrieben. Diese Polymerpartikel können über Absorptionsmechanismen z.B. mit flüssigen Additiven beladen werden. Für die Beladung von hydrophoben Polymerpartikel, wie sie die WO 98/55540 offenbart, ist jedoch Voraussetzung, dass es sich bei den Additiven um hydrophobe Additive handelt. Zur Absorption, d.h. zur Aufnahme wässriger Medien sind die hydrophoben porösen Polymerpartikel der WO 98/55540 nicht in der Lage.

Für einen wesentlichen Teil der Anwendungen werden hydrophobe Polymere als Träger für Additive oder Wirkflüssigkeiten benötigt, d.h. also z.B. Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen oder Poly(4-methyl-1-pentene) oder Fluorpolymere wie Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylfluorid. Beispielsweise zeichnen sich derartige Polymere als solche durch Eigenschaften wie einer hohen chemischen Beständigkeit und/oder physiologischer Unbedenklichkeit, hoher mechanischer Stabilität oder Temperaturstabilität aus. Aber auch aus Gründen der Kompatibilität bei der Verwendung als Masterbatch für z.B. die Einarbeitung in Polyolefine ist es oft erforderlich, Additivkonzentrate auf Basis der zuvor genannten hydrophoben Polymere einzusetzen. Poröse Polymerstrukturen aus diesen Polymeren sind aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften gut mit

hydrophoben Wirkflüssigkeiten oder hydrophoben, Additive enthaltenden Flüssigkeiten beladbar.

Eine Reihe von Wirkflüssigkeiten oder Additiven sind jedoch wässriger Natur. So liegen z.B. zahlreiche Additive zunächst in Form einer wässrigen Dispersion oder Emulsion vor, wie z.B. Dispersionen von Latexteilchen, Farbpigmenten, Kaolin, Nanopartikeln usw.. Derartige Wirkflüssigkeiten oder Additivdispersionen können aber von den bekannten hydrophoben porösen Polymerpartikeln nicht oder höchstens in sehr geringem Maße absorbiert, d.h. aufgenommen werden.

Bei der Herstellung von Schäumen aus Thermoplasten, wie z.B. bei der Herstellung von Polyolefinschäumen, wird als Treibmittel oftmals Wasser eingesetzt. Auch hier stellt sich wie bei den zuvor genannten Additiven für die Kunststoffverarbeitung das Problem des homogenen Einmischens des Wassers in geringen Konzentrationen in die Polymerschmelzen, woraus ein Bedarf an geeigneten, Wasser enthaltenden Masterbatches resultiert. Mittels der bekannten, z.B. auf Polyolefinbasis bestehenden porösen Polymerstrukturen lassen sich jedoch keine Wasser speichernden Konzentrate herstellen.

Letztlich besteht auch z.B. für die Luftbefeuchtung bzw. Luftklimatisierung ein Bedarf an schüttfähigen Materialien, die große Mengen an Wasser enthalten und eine große Oberfläche aufweisen.

Zwar sind als so genannte Superabsorber eine Reihe von Produkten bekannt, die in der Lage sind, Träger für wässrige Medien zu sein, und die ein Vielfaches ihres eigenen Gewichtes an Flüssigkeit aufsaugen sowie sogar unter höchstem Druck behalten können. Derartige Produkte basieren z.B. auf cellulosischen Polymeren oder auf modifizierten Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen oder Polyvinylalkoholen, d.h. auf hydrophilen Polymeren. Nachteilig an derartigen Produk-

ten ist jedoch, dass sie oftmals keine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen und nicht rieselfähig sind. Darüber hinaus sind sie auch nicht zur Aufnahme von z.B. wässrigen Dispersionen geeignet, und es ergeben sich bei der Einarbeitung solcher Produkte in hydrophobe thermoplastische Polymere wie z.B. in Polyolefine Kompatibilitätsprobleme.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen mit wässrigen Medien beladbaren Träger auf Basis eines hydrophoben Polymers zur Verfügung zu stellen, der in der Lage ist, Wasser oder allgemein wässrige Medien aufzunehmen und je nach Anwendung auch zu speichern und der die Herstellung von Additivkonzentraten ausgehend von wässrigen Additivdispersionen ermöglicht. Es ist des weiteren Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Träger zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe ist es, einen Speicher für wässrige Medien auf Basis eines hydrophoben Polymers zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen mit wässrigen Medien beladbaren Träger in Form von Partikeln, wobei die Partikel aus einem porösen hydrophoben Polymersubstrat gebildet sind, eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 µm und 5000 µm aufweisen und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 µm und 200 µm besitzen und wobei der partikelförmige Träger eine Beladbarkeit mit Wasser, ermittelt durch Inkontaktbringen mit Wasser, von 10 Gew.-% bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, aufweist.

Bei dem erfindungsgemäßen Träger handelt es sich also um mit wässrigen Medien beladbare poröse Polymerpartikel auf Basis eines hydrophoben Polymersubstrats. Da der erfindungsgemäße Träger in Form von Partikeln vorliegt, ist er schütt- bzw. rieselfähig, was für die Weiterverarbeitung besonders vorteilhaft ist. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das poröse Polymersubstrat

strat an zumindest einem Teil seiner gesamten, die äußere Oberfläche und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche hydrophiliert. Von besonderem Vorteil ist es, wenn das poröse Polymersubstrat an im wesentlichen seiner gesamten, die äußere Oberfläche und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche hydrophiliert ist. Dies lässt sich mit porösen Polymersubstraten erreichen, deren Porenvolumen einen hohen Anteil an zugänglichen Poren aufweist.

Die Aufgabe wird des Weiteren gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines mit wässrigen Medien beladbaren Trägers in Form von Partikeln auf Basis eines hydrophoben Polymers, wobei der Träger eine Beladbarkeit mit Wasser, ermittelt durch Inkontaktbringen mit Wasser, von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, aufweist, umfassend die Schritte:

- Auswahl eines porösen hydrophoben Polymersubstrats in Form von Partikeln, wobei das Polymersubstrat eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 µm und 200 µm aufweist,
- Hydrophilieren des in Partikeln vorliegenden Polymersubstrats an zumindest einem Teil seiner gesamten, die äußere Oberfläche und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche, um so den mit wässrigen Medien beladbaren Träger zu erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in besonderem Maße zur Herstellung der erfindungsgemäßen Träger geeignet. Des Weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines mit wässrigen Medien beladbaren Trägers weitergebildet werden zu einem Verfahren zur Herstellung eines mit wässrigen Medien beladenen Speichers. Eine weitere Aufgabe der Erfindung wird daher durch ein Verfahren zur Herstellung eines mit einem wässrigen Medium beladenen Speichers auf Basis eines hydrophoben Polymers gelöst, umfassend

zumindest die Schritte der Auswahl eines porösen hydrophoben Polymersubstrats in Form von Partikeln, wobei das Polymersubstrat eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 und 200 µm aufweist, Hydrophilieren des in Partikeln vorliegenden Polymersubstrats an zumindest einem Teil seiner gesamten, die äußere Oberfläche und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche und Beladung des hydrophilierten in Partikeln vorliegenden Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium bis zu einer Beladung von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Speichers, durch Inkontaktbringen des hydrophilierten Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium.

Ausgehend vom erfindungsgemäßen Träger bzw. mittels des zuvor beschriebenen Verfahrens wird damit gemäß vorliegender Erfindung ein mit einem wässrigen Medium beladener, aus Partikeln bestehender Speicher zur Verfügung gestellt, der eine Beladung mit dem wässrigen Medium von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Speichers aufweist, wobei die Partikel aus einem hydrophoben Polymersubstrat gebildet sind eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm aufweisen und eine zumindest teilweise offenporige Struktur und einen mittleren Porendurchmesser zwischen 1 µm und 200 µm besitzen.

Das eingesetzte poröse partikelförmige hydrophobe Polymersubstrat mit zumindest teilweise offenporiger Struktur kann eine schwammartige zellförmige oder auch eine netzwerkartige oder korallenförmige Mikrostruktur aufweisen. Erfindungsgemäß muss dabei die Porenstruktur zumindest teilweise offenporig sein, d.h. die im Polymersubstrat vorhandenen Poren müssen zumindest in Teilbereichen der Substratstruktur miteinander in Fluidverbindung stehen, und die Partikel des Polymersubstrats müssen zumindest in Teilbereichen ihrer äußeren Oberfläche offenporig sein. Hierdurch lässt sich eine hinreichende Durchlässigkeit

keit für wässrige Medien sowie die erfindungsgemäß geforderte Beladbarkeit mit wässrigen Medien erzielen. Dabei ermöglicht es der Einsatz eines partikelförmigen Polymersubstrats mit zumindest teilweise offenporiger Struktur und einer mittleren Porengröße zwischen 1 µm und 200 µm auf der einen Seite, Wasser oder wässrige Medien aufzunehmen, und gestattet auf der anderen Seite die Fixierung des Wassers bzw. des wässrigen Mediums im Poresystem des erfindungsgemäßen Trägers, so dass dieser sich bestens als erfindungsgemäße Speichermatrix für wässrige Medien verwenden lässt. In einer bevorzugten Ausgestaltung weist das erfindungsgemäß eingesetzte Polymersubstrat einen mittleren Porendurchmesser im Bereich zwischen 5 und 100 µm auf. Besonders bevorzugt ist ein mittlerer Porendurchmesser im Bereich von 5 bis 50 µm. Erfindungsgemäße Träger auf Basis von Polymersubstraten mit derartigen bevorzugten Porendurchmessern zeigen eine gute Beladbarkeit sowie eine hervorragende Fähigkeit zur Speicherung wässriger Medien, ohne dass es zu einem Austreten des wässrigen Mediums aus dem Träger kommt.

Die erfindungsgemäßen porösen Träger in Form von Partikeln zeichnen sich durch eine gute Aufnahmefähigkeit für wässrige Medien aus. Hierbei wird die Aufnahmefähigkeit für wässrige Medien anhand des Wasseraufnahmevermögens bei Inkontaktbringen des erfindungsgemäßen Trägers mit Wasser beurteilt, und zwar zum einen hinsichtlich der im Rahmen der vorliegenden Erfindung so bezeichneten Beladbarkeit, d.h. der Menge an Wasser, die von dem erfindungsgemäßen partikelförmigen porösen Träger aufgenommen werden kann, und zum anderen anhand der charakteristischen Beladungszeit, d.h. der Zeit, die zur Befüllung des Porenvolumen mit Wasser benötigt wird.

Erfindungsgemäß weist der partikelförmige Träger eine Beladbarkeit mit Wasser von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, auf. Generell gilt, dass die Beladbarkeit um so höher ist, je größer die Volumenporosität des eingesetzten Polymersubstrats ist. Entsprechendes gilt

auch in Bezug auf die Beladung des erfindungsgemäßen Speichers. Hierzu liegt die Volumenporosität der erfindungsgemäß eingesetzten Polymersubstrate zweckmäßigerweise zwischen 15 und 95 Vol.-%. In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung weist das Polymersubstrat eine Porosität im Bereich zwischen 30 und 90 Vol.-% auf. Erfindungsgemäße Träger auf Basis solcher Polymersubstrate zeigen vorzugsweise eine Beladbarkeit mit Wasser zwischen 25 und 90 Gew.-%. Ein bevorzugter Speicher auf Basis eines solchen Polymersubstrats weist eine Beladung im Bereich zwischen 25 und 90 Gew.-% auf. Besonders bevorzugt sind Polymersubstrate mit einer Porosität zwischen 50 und 85 Vol.-%. Erfindungsgemäße Träger auf Basis solcher besonders bevorzugter Polymersubstrate zeigen vorzugsweise eine Beladbarkeit mit Wasser zwischen 45 und 85 Gew.-%. Besonders bei derartigen erfindungsgemäßen Trägern ist auf der einen Seite eine hohe Beladbarkeit mit Wasser und auf der anderen Seite eine hohe mechanische Stabilität realisiert, die eine problemlose Lagerung von mit wässrigen Medien gefüllten Trägern z.B. in Behältern oder Säcken ermöglicht, ohne dass das wässrige Medium aus den Partikeln austritt. Ein besonders bevorzugter Speicher auf Basis der genannten besonders bevorzugten Polymersubstrate weist eine Beladung mit dem wässrigen Medium im Bereich zwischen 45 und 85 Gew.-% auf.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung zeigen die erfindungsgemäßen partikelförmigen porösen Träger eine charakteristische Beladungszeit von höchstens 120 min und besonders bevorzugt von höchstens 90 min.

Im Hinblick auf eine schnelle Beladbarkeit und auf ein gutes Schüttverhalten des Trägers bzw. des Speichers gemäß vorliegender Erfindung werden Polymersubstrate mit einer Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Polymersubstrate mit einer Partikelgröße zwischen 400 und 3000 µm. Dabei können die Partikel des Polymersubstrates und damit die Partikel des erfindungsgemäßen Trägers bzw. Speichers jede beliebige Form

aufweisen. Die Partikel des Polymersubstrats können kugelförmig, oval, zylindrisch, oder körnig sein oder jede andere regelmäßige oder unregelmäßige Form besitzen.

Zur Hydrophilierung kann das Polymersubstrat beispielsweise mit einer Lösung eines hydrophilen Polymers imprägniert werden. Als hydrophile Polymere kommen Polymere wie z.B., Polyethylenglykole, Polyethylenoxide, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole und dergleichen in Frage. Es ist auch möglich, die Oberfläche des Polymersubstrats mit polymerisierbaren hydrophilen Monomeren, einem radikalischen Initiator und einem Vernetzer zu beschichten und das Monomere zu einer hydrophilen Schicht auf der Oberfläche zu vernetzen.

Vorzugsweise werden jedoch zur Hydrophilierung des Polymersubstrats Tenside eingesetzt, d.h. in einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausgestaltung ist das poröse Polymersubstrat hydrophilisiert, indem es mit einem Tensid beschichtet ist. Entsprechend erfolgt in den erfindungsgemäßen Verfahren die Hydrophilierung vorzugsweise dadurch, dass das Polymersubstrat mit einer Lösung eines Tensids in einem leichtflüchtigen, gegenüber dem Polymersubstrat im wesentlichen inerten und das Polymersubstrat im wesentlichen nicht lösenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch zumindest an einem Teil seiner gesamten, die äußeren Oberflächen und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche imprägniert wird.

Unter Tensiden werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Substanzen verstanden, deren Moleküle mindestens eine hydrophile und eine hydrophobe funktionelle Gruppe aufweisen, wobei die hydrophilen und die hydrophoben Teile der Moleküle im Gleichgewicht zueinander stehen, wodurch die Moleküle in der Lage sind, sich an Grenzflächen von wässrigen Phasen anzureichern. Des Weiteren haben die Tenside die Fähigkeit, die Grenzflächenspannung herabzusetzen und sogenannte Micellen auszubilden. Vorteilhaft im Rahmen der vorlie-

genden Erfindung ist, dass die Tenside wegen der hydrophoben Gruppen eine ausgeprägte Affinität zu hydrophoben Materialien besitzen und so eine gute Anlagerung der Tenside an die Oberfläche der erfindungsgemäß eingesetzten porösen hydrophoben Polymersubstrate und damit eine gute Beschichtung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymersubstrate mit den Tensiden möglich ist. Gleichzeitig sorgt der hydrophile Teil der Tensidmoleküle für die erforderliche ausgeprägte Affinität zu wässrigen Medien.

Unter einem leichtflüchtigen Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein solches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch verstanden, dessen Siedepunkt unterhalb des Siedepunkts bzw. der Zersetzungstemperatur des eingesetzten Tensids liegt. Vorzugsweise weist das Lösemittel bzw. das Lösemittelgemisch einen Siedepunkt von höchstens 100°C auf.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem zur Herstellung der Tensidlösung eingesetzten Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch um ein solches, das gegenüber dem Polymersubstrat im wesentlichen inert ist, d.h. das mit dem Polymer- substrat im wesentlichen nicht chemisch reagiert, und das das Polymersubstrat im wesentlichen nicht löst. Hierbei kann jedoch in Einzelfällen ein geringfügiges Quellen des Polymersubstrats unter dem Einfluss des Lösemittels bzw. des Lösemittelgemischs in Kauf genommen werden.

Für Anwendungsfälle, bei denen in wässrigen Systemen hinreichend stabile Beschichtungen mit einer guten Haftung an den Oberflächen des eingesetzten hydrophoben Polymersubstrats erforderlich sind, handelt es sich bei den eingesetzten Tensiden um wasserunlösliche Tenside, die mittels eines organischen Lösemittels oder Lösemittelgemisches in das Polymersubstrat eingebracht werden.

Natürlich ist es auch möglich, in Übereinstimmung mit der Erfindung wasserlösliche Tenside zur Hydrophilierung des Polymersubstrates einzusetzen. Hier wird der poröse Träger direkt mit einer wässrigen Tensidlösung imprägniert.

Dadurch ergibt sich gleichzeitig ein einfaches Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen mit einem wässrigen Medium beladenen Speichers auf Basis eines hydrophoben Polymers, wobei dieses Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Auswahl eines porösen hydrophoben Polymersubstrats in Form von Partikeln, wobei das Polymersubstrat eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 und 200 µm aufweist,
- direkte Beladung des hydrophoben Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium bis zu einer Beladung von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Speichers, durch Inkontaktbringen des hydrophoben Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium, wobei das wässrige Medium ein wasserlösliches Tensid enthält.

Das das wasserlösliche Tensid enthaltende wässrige Medium wird also im Polymersubstrat belassen und ein aufwändiger, dazwischen zu schaltender Trocknungsschritt entfällt. Das beladene Polymersubstrat stellt direkt den erfindungsgemäßen Speicher dar.

Erfindungsgemäß können nicht-ionische, anionische oder kationische Tenside zur Hydrophilierung eingesetzt werden.

Für den Fall der Verwendung nicht-ionischer Tenside sind solche bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Fettsäure-Glyceride, wie z.B. Monoglyceride oder Diglyceride, der Polyglykolether-Tenside, wie z.B. Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolether, Fettsäureamid-

polyglykolether, der Fettsäure-Glykolester, wie z.B. Fettsäure-Ethylenglykolester oder Fettsäure-Diethylenglykolester, der Fettsäuremono-, Fettsäuredi- oder Fettsäuretriester des Sorbitans oder der Fettsäureamide, wie z.B. Fettsäuremonoethanolamid oder Fettsäurediethanolamid. Hierbei können auch Mischungen verschiedener Tenside eingesetzt werden. Bestens geeignet sind Fettsäure-Glyceride, wobei hierbei mit Glycerinmonooleat oder Glycerinmonostearat besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

Sofern erfindungsgemäß wasserlösliche nicht-ionische Tenside eingesetzt werden, ist eine Bewertung der Wasserlöslichkeit anhand des HLB-Wertes möglich.

Der HLB-Wert (Hydrophilic Lipophilic Balance) drückt das Verhältnis der Stärke des hydrophilen Anteils zur Stärke des hydrophoben Anteils im Molekül aus. Der HLB-Wert ist ein Maß für die Wasser- bzw. Öl-Löslichkeit von vorwiegend nichtionischen Tensiden und die Stabilität von Emulsionen. Der HLB-Wert eines Tensides lässt sich aus allen Molekülteilen des Amphiphils additiv berechnen. Es gehen die Art und die Anzahl der hydrophoben Kette und der hydrophilen Gruppen ein. Die Skala reicht dabei in der Regel von 1 bis 20. HLB-Werte <7 kennzeichnen eher lipophile Moleküle, die sich bevorzugt im Öl lösen. In der Regel haben Tenside mit HLB-Werten von >7 ausreichende Löslichkeit in Wasser und können damit als die erfindungsgemäßen wasserlöslichen nicht-ionischen Tenside eingesetzt werden. Für den Einsatz wasserlöslicher nicht-ionischer Tenside sind jedoch solche bevorzugt mit einem HLB Wert zwischen 10 und 15.

Damit eine gute Anlagerung des nicht-ionischen Tensides an das hydrophobe Polymer gewährleistet ist, sollte der hydrophobe Teil des Tensidmoleküls aus einer Kette von 10 bis 30 Kohlenstoffatomen aufgebaut sein. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der hydrophobe Teil des Tensidmoleküls aus einer Kette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen. Bestens bewährt hat sich die Ver-

wendung von Tensidmolekülen, bei welchen der hydrophobe Teil aus einer Kette von 10 bis 15 Kohlenstoffatomen besteht. Im Falle des Einsatzes wasserlöslicher nicht-ionischer Tenside sollte der HLB Wert dann bei 10 bis 15 liegen.

Für den Einsatz wasserlöslicher Tenside sind nicht nur solche aus der Gruppe der nicht-ionischen Tenside zu verwenden, sondern auch ionische Tenside. Die kommerziell verfügbaren ionischen Tenside, sowohl anionische als auch kationische Tenside, sind überwiegend wasserlöslich.

Anionische Tenside mit einer oder mehreren funktionellen anionenaktiven Gruppen dissoziieren in wässriger Lösung unter Bildung von Anionen, welche letztlich für die grenzflächenaktiven Eigenschaften verantwortlich sind. Beispiele für typische anionische Gruppen:  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{Na}$ . Besonders geeignete anionische Tenside sind solche, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Seifen, der Alkylsulfate, der Alkansulfonate, der Alkylarensulfonate (z.B. Dodecylbenzolsulfonat) bzw. der Alkylbenzolsulfonate, der  $\alpha$ -Olefinsulfonate, der Fettalkoholsulfonate, der Fettalkoholethersulfonate oder der Dialkylsulfosuccinate.

Bei kationischen Tensiden befindet sich der die Oberflächenaktivität bedingende hochmolekulare hydrophobe Rest bei der Dissoziation in wässrigen Lösung im Kation. Mit Erfolg eingesetzte kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel:  $(\text{R}_4\text{N}^+)\text{X}^-$ . Dazu gehören vorzugsweise Dimethyldisteryl-ammoniumchlorid, Trimethylpalmityl-ammoniumchlorid oder Dimethylkokosbenzyl-ammoniumchlorid.

Es ist von Vorteil, wenn die Konzentration des Tensids im erfindungsgemäßen partikelförmigen Träger bzw. in der erfindungsgemäßen Speichermatrix zwischen 0,1 und 15 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-% liegt. Sehr gute Resultate werden erzielt, wenn die Konzentration zwischen 3

und 10 Gew.-% liegt. Dabei ist die Konzentration in Abhängigkeit von der Porosität des eingesetzten porösen Polymersubstrats so zu wählen, dass auf der einen Seite eine ausreichende Hydrophilierung erzielt und auf der anderen Seite ein Blockieren, d.h. ein Zusetzen der Poren durch die Beschichtung mit dem Tensid vermieden wird. Bevorzugt weist das hydrophilierte Polymersubstrat und damit der erfindungsgemäße Träger dieselbe poröse Konfiguration wie das unbeschichtete Polymersubstrat auf. Die Hydrophilierung ist also vorzugsweise dergestalt ausgeführt, dass die poröse Struktur des Polymersubstrats durch die Hydrophilierung im wesentlichen nicht verändert ist, d.h. ein Verstopfen der Poren des Polymersubstrats nicht auftritt. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Trägers bzw. des erfindungsgemäßen Speichers mit einer geeigneten Konzentrationen an Tensid beträgt in den erfindungsgemäßen Verfahren die Konzentration des Tensids in der Lösung vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

Zur Benetzung des eingesetzten Polymersubstrats mit der Tensidlösung, insbesondere im Falle des Einsatzes wasserunlöslicher Tenside zur Herstellung der Tensidlösung wird zweckmäßigerweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch eingesetzt. Im Falle des Einsatzes wasserlöslicher Tenside zur Herstellung der Tensidlösung wird zweckmäßigerweise Wasser als Lösungsmittel eingesetzt.

Unter einem organischen Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch wird auch ein solches verstanden, das Anteile von Wasser enthält, solange die Herstellung einer homogenen Lösung der eingesetzten Tenside unterhalb des Siedepunkts des Lösemittels bzw. Lösemittelgemischs, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich zwischen 60 °C und 70 °C, möglich ist und das Polymersubstrat durch die Lösung gut benetzt wird, so dass eine Imprägnierung des Polymersubstrats mit der Tensidlösung erfolgen kann. Besonders bevorzugt ist das organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, der Ketone oder der Ester bzw. aus Mischungen dieser Stoffe. Entsprechend dem

zuvor Ausgeführten lassen sich auch z.B. Alkohol/Wasser Mischungen einsetzen.

Zur Imprägnierung des Polymersubstrats mit der Lösung des Tensids stehen verschiedene Vorgehensweisen zur Verfügung. Eine bevorzugte Vorgehensweise besteht darin, dass das Polymersubstrat während einer genügend langen Zeitdauer in die Tensidlösung eingetaucht wird, um so möglichst die gesamte erreichbare Oberfläche zu imprägnieren. Zur Unterstützung des Imprägnierungsvorgangs kann auch ein Ultraschallbad eingesetzt werden oder auch ein Vakuum angelegt werden.

Zur Entfernung des eingesetzten Lösemittels bzw. Lösemittelgemischs zur Herstellung des erfindungsgemäßen Trägers wird das Polymersubstrat im Anschluss an die Imprägnierung mit der Tensidlösung getrocknet. Dies kann unter erhöhten Temperaturen und/oder unter Vakuum erfolgen. Die Trocknungstemperaturen sind dabei so zu wählen, dass das Tensid dabei nicht verdampft und sich nicht zersetzt. Auch eine dielektrische Trocknung z.B. mittels Mikrowellen ist möglich.

Nach der Erfindung werden vorzugsweise hydrophobe Polymersubstrate eingesetzt, die aus Polymeren oder Mischungen von Polymeren aus der Gruppe der Polyolefine, der Fluorpolymere, der Styrolpolymere oder einem Copolymer dieser Polymere aufgebaut sind. Besonders vorteilhaft einsetzbare Polyolefine sind Polyethylen, d.h. HDPE, LDPE, LLDPE oder UHMW-PE, Polypropylen, Poly(4-methyl-1-pentene), Poly(1-butene) oder Polyisobuten sowie als Copolymer Ethen-Propylen-Copolymer oder Ethen-Vinylacetat-Copolymer. Besonders bevorzugte Fluorpolymere sind Polyvinylidenfluorid und Polyvinylfluorid sowie die Copolymer Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen), Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) und Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen). Als Styrolpolymere sind besonders geeignet Polystyrol sowie

**Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere.** Besonders bevorzugt sind Polymersubstrate auf Basis von Polyolefinen und insbesondere auf Basis von Polypropylen oder Polyethylen.

Die die hydrophoben Polymersubstrate aufbauenden Polymere oder Mischungen von Polymeren können Additive wie z.B. Antioxidantien, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, UV-Absorber und dergleichen enthalten, um die Eigenschaften der Substrate in gezielter Weise zu modifizieren. Die Konzentration solcher Additive beträgt üblicherweise weniger als 10 Gew.-% und vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen partikelförmigen polymeren Träger für wässrige Medien lassen sich bestens zur Herstellung von mit wässrigen Medien beladenen Polymerpartikeln, d.h. zur Herstellung eines Speichers für wässrige Medien einsetzen. So können z.B. Polymerstrukturen hergestellt werden, die einen hohen Anteil an Wasser enthalten und die für Anwendungen wie z.B. die Schäumung von thermoplastischen Polymeren oder als Substrat zur Klimatisierung und/oder Feuchteregulierung von Luft eingesetzt werden können. Auch die Herstellung von Masterbatches mit Additiven, die z.B. zunächst als Dispersion vorliegen, ist mittels der erfindungsgemäßen partikelförmigen polymeren Träger auf einfache Weise möglich, indem zunächst ein partikelförmiger polymerer Träger mit einer ausreichenden Menge der wässrigen Dispersion gefüllt wird und dann der Wasseranteil durch Trocknung entfernt wird. Hierdurch verbleibt der Feststoffanteil in der Porenstruktur zurück.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. In diesen Beispielen wurden folgende Methoden zur Charakterisierung angewendet:

Bestimmung der Partikelgröße:

Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße erfolgt mikroskopisch anhand einer repräsentativen Probemenge mittels eines Messokulars oder mittels eines geeigneten Bildauswerteverfahrens.

Bestimmung der mittleren Porengröße:

Die mittlere Porengröße wird anhand von digitalisierten REM-Aufnahmen von Bruchbildern der Proben vorgenommen, die mit Hilfe einer geeigneten Bildanalyse-Software ausgewertet werden. Dabei wird aus einer REM-Aufnahme der Parendurchmesser von ca. 50 bis 100 Poren in  $\mu\text{m}$  gemessen. Aus den Einzelwerten wird über Mittelwertbildung der zugehörige mittlere Parendurchmesser berechnet.

Bestimmung der Volumenporosität:

Zur Ermittlung der Volumenporosität kann auf an sich bekannte Methoden zurückgegriffen werden. So eignet sich zur Bestimmung der Volumenporosität des hydrophoben Polymersubstrats eine pyknometrische Messmethode unter Verwendung von Wasser als nicht-benetzender Flüssigkeit. Des Weiteren kann die Volumenporosität mittels geeigneter Intrusionsmethoden erfolgen wie z.B. über Quecksilberintrusion oder Intrusion von anderen geeigneten Flüssigkeiten.

Bestimmung der Beladbarkeit sowie der charakteristischen Beladungszeit:

Die Bestimmung der Beladbarkeit sowie der charakteristischen Beladungszeit setzt voraus, dass die Volumenporosität des zu untersuchenden Materials bekannt ist.

Von dem zu untersuchenden Material werden ca. 10 bis 30 g in einen 500 ml Glaskolben eingewogen. Die Menge des Wassers, die zu dem Probenmaterial

zuzugeben ist, d.h. das hinzuzufügende Volumen des Wassers, bestimmt sich nach der Porosität des Probenmaterials bzw. nach dem Porenvolumen des eingewogenen Probenmaterials. Dabei lässt sich das Porenvolumen des Probenmaterials aus der Einwaage, der Polymerdichte  $\rho_{\text{Polymer}}$  sowie der Porosität  $\epsilon$  ermitteln. Im ersten Schritt wird soviel Wasser zudosiert, dass eine vollständige Aufnahme des Wassers durch das Probenmaterial erwartet werden kann. Hierzu wird ein Wasservolumen zugegeben, das ca. 60 % des ermittelten Porenvolumens der Probe entspricht.

Nach der Zugabe wird der Glaskolben mit einer geeigneten Mischeinrichtung wie z.B. einem Rotationsverdampfer mit einem auf 25°C temperierten Wasserbad verbunden. Im Anschluss daran wird solange gemischt, bis das Probenmaterial außen trocken und gut rieselfähig ist. Die Beladungszeit vom Beginn des Mischens bis zur kompletten Aufnahme des Wassers wird mit einer Stoppuhr ermittelt.

Danach wird der Glaskolben von der Mischeinrichtung abgenommen, und es wird eine weitere Wassermenge zugegeben, die 5 % des Porenvolumens entspricht. Anschließend wird erneut gemischt und wiederum die Zeit gestoppt, bis auch diese Wassermenge vollständig von der Probe aufgenommen worden ist. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis Sättigung des Probenmaterials mit Wasser erreicht ist, wobei jeweils eine Wassermenge zudosiert wird, die 5 % des Porenvolumens entspricht. Als Sättigung wird dabei der Zustand definiert, bei dem auch nach einer Gesamtbeladungsdauer von 3 Std. gerade noch Wasser an der Wand des Glaskolbens und/oder ein Verkleben der Teilchen des Probenmaterials beobachtet wird. Hierbei wird als charakteristische Beladungszeit die Summe der einzelnen mittels Stoppuhr ermittelten Beladungszeiten angesetzt, für die jeweils noch eine vollständige Aufnahme der Wassermenge von der Probe erfolgte. Das gesättigte Probenmaterial wird danach zu-

rückgewogen und aus der Differenz mit der Einwaage die Gesamtmenge des von dem Probenmaterial aufgenommenen Wassers ermittelt.

Die Beladbarkeit des Trägers ergibt sich aus dem Verhältnis der Gesamtmenge des von dem Probenmaterial aufgenommenen Wassers und dem Gewicht des gesättigten Probenmaterials in Prozent.

#### Beispiel 1:

Es wurde ein partikelförmiges poröses Polymersubstrat aus Polypropylen in Gestalt eines Granulats mit einer Porosität von 78 Vol.-%, einer mittleren Porengröße von 20 µm und einer mittleren Partikelgröße von 3mm x 3mm eingesetzt. Dieses Polymersubstrat wurde mit einer 5 Gew.-%igen Lösung des nicht-ionischen Tensids Synperonic PE/L 121, einem Copolymerisat eines Polyethylenglykols und eines Polypropylenglykols (Fa. Uniqema), in Isopropanol beladen. Dabei wurde die Menge an Tensidlösung und damit die Menge an Tensid so bemessen, dass nach Trocknen des behandelten Polymersubstrats ein partikelförmiger Träger mit einer Konzentration des Tensids von 5 Gew.-% erhalten wurde. Bei dieser Tensidkonzentration hatte das hydrophilierte Polymersubstrat im wesentlichen dieselbe poröse Konfiguration wie das hydrophobe Ausgangs-Polymersubstrat.

Der mit dem Tensid beschichtete partikelförmige poröse Träger zeigte eine Beladbarkeit mit Wasser von 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, und eine charakteristische Beladungszeit von 90 min. Der so beladene Träger stellt gleichzeitig den erfindungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

**Beispiel 2:**

Es wurde das gleiche poröse Polymersubstrat wie in Beispiel 1 eingesetzt. Hierbei wurden 15 g des Polymersubstrats mit 45 g einer 5 Gew.-%-igen Lösung des nicht-ionischen Tensids Synperonic PE/L 121 in Isopropanol während einer Stunde beladen. Nach Trocknung mittels Vakuum in einem auf 70°C temperierten Wasserbad wurde ein Tensidgehalt von 13 Gew.-% erhalten.

Der getrocknete, mit dem Tensid beschichtete partikelförmige poröse Träger zeigte eine Beladbarkeit mit Wasser von 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, und eine charakteristische Beladungszeit von 75 min. Der so beladene Träger stellt gleichzeitig den erfindungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

**Beispiel 3:**

Es wurde das gleiche poröse Polymersubstrat wie in Beispiel 1 eingesetzt. Das Polymersubstrat wurde mit dem anionischen Tensid AEROSOL® MA (Fa. Cytec; Natrium Di-(1,3-Dimethylbutyl)-Sulfosuccinat) beschichtet, wobei wie in Beispiel 1 vorgegangen wurde. Der mit dem AEROSOL® MA beschichtete partikelförmige poröse Träger zeigte eine Beladbarkeit mit Wasser von 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, und eine charakteristische Beladungszeit von 5 min. Der so beladene Träger stellt gleichzeitig den erfindungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

**Beispiel 4:**

Als poröses partikelförmiges Polymersubstrat wurde ein mikroporöses HDPE-Granulat mit einer Porosität von 65 Vol.-%, einer mittleren Porengröße von 15 µm und einer mittleren Partikelgröße von 3mm x 3mm eingesetzt. Das HDPE-Polymersubstrat wurde an seiner Porenoberfläche und seiner äußeren Oberfläche nach der in Beispiel 1 ausgeführten Vorgehensweise mit 5 Gew.-% Glycerinmonooleat beschichtet. Somit hatte auch das mit Glycerinmonooleat beschichtete hydrophilierte Polymersubstrat im wesentlichen dieselbe poröse Konfiguration wie das hydrophobe Ausgangs-Polymersubstrat.

Der erhaltene partikelförmige poröse Träger wies eine Beladbarkeit mit Wasser von 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, und eine charakteristische Beladungszeit von 100 min auf. Der so beladene Träger stellt gleichzeitig den erfindungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

**Beispiel 5:**

Es wurde das gleiche poröse Polymersubstrat wie in Beispiel 4 eingesetzt. Dieses Polymersubstrat wurde ebenfalls mit einer 5 Gew.-%-igen Lösung von Glycerinmonooleat in Isopropanol beladen. Hierbei wurden 18 g des Polymersubstrats mit 42 g der Tensidlösung während einer Stunde beladen, so dass nach

Trocknung mittels Vakuum in einem auf 70°C temperierten Wasserbad ein Tensidgehalt von 10,4 Gew.-% erhalten wurde.

Der mit dem Tensid beschichtete partikelförmige poröse Träger zeigte eine Beladbarkeit mit Wasser von 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, und eine charakteristische Beladungszeit von 90 min. Der so beladene Träger stellt gleichzeitig den erfindungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 65 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

#### Beispiel 6:

Es wurde das gleiche HDPE-Polymersubstrat eingesetzt wie in Beispiel 3, das an seiner Porenoberfläche und seiner äußeren Oberfläche nach der in Beispiel 1 ausgeführten Vorgehensweise mit dem nicht-ionischen Tensid Span® 80 (Sorbitanmonooleat; Fa. Merck) beschichtet wurde.

Es wurde ein poröser Träger mit einer Beladbarkeit mit Wasser von 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, und einer charakteristischen Beladungszeit von 60 min erhalten. Der so beladene Träger stellt gleichzeitig den erfindungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

#### Beispiel 7:

Es wurde das auch in Beispiel 4 verwendete HDPE-Granulat als partikelförmiges Polymersubstrat eingesetzt. Dieses Polymersubstrat wurde mit einer 5

Gew.-%-igen Lösung des nicht-ionischen Tensids Span® 80 in Isopropanol beladen. Hierbei wurden 18 g des Polymersubstrats mit 42 g der Tensidlösung während einer Stunde beladen. Nach Trocknung mittels Vakuum in einem auf 70°C temperierten Wasserbad wurde ein Tensidgehalt von 10,4 Gew.-% erhalten.

Der getrocknete, mit dem Tensid beschichtete partikelförmige poröse Träger zeigte eine Beladbarkeit mit Wasser von 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, und eine charakteristische Beladungszeit von 120 min. Der so beladene Träger stellt gleichzeitig den erfindungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 65 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

#### Beispiel 8

Es wurde das gleiche poröse partikelförmige Polymersubstrat wie in den Beispielen 4-7 verwendet. Dieses Polymersubstrat wurde mit dem wasserlöslichen anionischen Tensid ARMA (Natriumdi(1,3-dimethylbutyl)sulphosuccinat, CY-TEC Industries Inc., USA) imprägniert. Verwendet wurde eine wässrige Tensidlösung mit einem Tensidgehalt von 5 Gew.-%. Es wurden 20g des Polymersubstrats mit 30 g der Tensidlösung beladen. Dieses Produkt stellte einen mit 60 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht) eines wässrigen Mediums beladenen partikelförmigen Speicher dar.

Das mit der wässrigen Tensidlösung beladene partikelförmige Polymersubstrat wurde anschließend getrocknet, um die Wiederbeladbarkeit mit Wasser zu untersuchen. Der getrocknete, mit dem Tensid beschichtete, poröse partikelförmige Träger zeigte eine Beladbarkeit mit Wasser von 60 Gew.-%, bezogen auf

das Gesamtgewicht des beladenen Trägers und eine charakteristische Beladungszeit von 35 Minuten. Der beladene Träger stellt wiederum den erfundungsgemäßen Speicher mit einer Beladung von 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dar.

**Vergleichsbeispiel 1:**

Das in Beispiel 1 verwendete Polypropylen-Substrat wurde ohne weitere Behandlung auf seine Beladbarkeit mit Wasser untersucht. Hierzu wurde zunächst nur ein Wasservolumen zugegeben, das ca. 10 % des ermittelten Porenvolumens der Probe entsprach. Auch nach 3 Std. war das Probenmaterial außen noch nicht trocken, d.h. es hatte kein Wasser aufgenommen. Das unbehandelte Polypropylen-Substrat zeigte keine Beladbarkeit mit Wasser.

**Patentansprüche:**

1. Mit wässrigen Medien beladbarer Träger in Form von Partikeln, wobei die Partikel aus einem porösen hydrophoben Polymersubstrat gebildet sind, eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 µm und 5000 µm aufweisen und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 µm und 200 µm besitzen und wobei der partikelförmige Träger eine Beladbarkeit mit Wasser, ermittelt durch Inkontaktbringen mit Wasser, von 10 Gew.-% bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, aufweist.
2. Träger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Polymersubstrat an zumindest einem Teil seiner gesamten, die äußeren Oberflächen und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche hydrophiliert ist.
3. Träger nach einem oder beiden der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Polymersubstrat an im wesentlichen seiner gesamten, die äußeren Oberflächen und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche hydrophiliert ist.
4. Träger nach einem oder beiden der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Polymersubstrat durch Beschichtung mit einem Tensid hydrophiliert ist.

5. Träger nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ein nicht-ionisches Tensid ist, ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäure-Glyceride, der Polyglykolether, der Fettsäure-Glykolester, der Fettsäuremono-, Fettsäuredi- und Fettsäuretriester des Sorbitans oder der Fettsäureamide.
6. Träger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Tensid ein Fettsäure-Glycerid ist.
7. Träger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Tensid einen HLB Wert größer 7 aufweist.
8. Träger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Tensid einen HLB Wert von 10 bis 15 aufweist.
9. Träger nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ein anionisches Tensid ist, ausgewählt aus der Gruppe der Seifen, der Alkylsulfate, der Alkansulfonate, der Alkylarensulfonate bzw. der Alkylbenzolsulfonate, der  $\alpha$ -Olefinsulfonate, der Fettalkoholsulfonate, der Fettalkoholethersulfonate oder der Dialkylsulfosuccinate.
10. Träger nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ein kationisches Tensid ist, ausgewählt aus der Gruppe der quartären Ammoniumverbindungen.
11. Träger nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Tensids in dem Träger zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, beträgt.

12. Träger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer, aus dem das Polymersubstrat aufgebaut ist, ein Polyolefin, ein Fluorpolymer oder ein Styrolpolymer oder ein Copolymer dieser Polymere ist.
13. Träger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass er im wesentlichen dieselbe poröse Konfiguration wie das poröse Polymersubstrat besitzt.
14. Träger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität im Bereich zwischen 30 und 90 Vol.-% und die Beladbarkeit mit Wasser zwischen 25 Gew.-% und 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, liegt.
15. Träger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel einen mittleren Porendurchmesser im Bereich zwischen 5 µm und 100 µm aufweisen.
16. Träger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass er eine charakteristische Beladungszeit für Wasser von höchstens 120 min aufweist.
17. Träger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass er eine charakteristische Beladungszeit für Wasser von höchstens 90 min aufweist.
18. Verfahren zur Herstellung eines mit wässrigen Medien beladbaren Trägers in Form von Partikeln auf Basis eines hydrophoben Polymers, wobei der Träger eine Beladbarkeit mit Wasser, ermittelt durch Inkontaktbringen mit

Wasser, von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Trägers, aufweist, umfassend die Schritte:

- Auswahl eines porösen hydrophoben Polymersubstrats in Form von Partikeln, wobei das Polymersubstrat eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 µm und 200 µm aufweist,
  - Hydrophilieren des in Partikeln vorliegenden Polymersubstrats an zumindest einem Teil seiner gesamten, die äußere Oberfläche und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche, um so den mit wässrigen Medien beladbaren Träger zu erhalten.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der mit wässrigen Medien beladbare Träger im wesentlichen dieselbe poröse Konfiguration besitzt wie das hydrophobe Polymersubstrat.
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersubstrat zur Hydrophilierung mit einer Lösung eines Tensids in einem leichtflüchtigen, gegenüber dem Polymersubstrat im wesentlichen inneren und das Polymersubstrat im wesentlichen nicht lösenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch zumindest an einem Teil seiner gesamten, die äußere Oberfläche und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche imprägniert wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel bzw. das Lösemittelgemisch einen Siedepunkt von höchstens 100°C aufweist.
22. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch eingesetzt werden.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel bzw. das Lösemittelgemisch aus der Gruppe der Alkohole, Ketone oder Ester ausgewählt ist.
24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass zur Hydrophilierung ein nicht-ionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäure-Glyceride eingesetzt wird.
25. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel Wasser eingesetzt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass als Tensid ein wasserlösliches, nicht ionisches Tensid mit einem HLB-Wert größer als 7 verwendet wird.
27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Tensids in der Lösung 1 bis 10 Gew.-% beträgt.
28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersubstrat aus einem Polyolefin, einem Fluorpolymer, einem Styrolpolymer oder einem Copolymer dieser Polymere aufgebaut ist.
29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüchen 18 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersubstrat einen mittleren Porendurchmesser im Bereich zwischen 5 und 100 µm aufweist.

30. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersubstrat eine Volumenporosität zwischen 30 und 90 Vol.-% aufweist.
31. Verfahren zur Herstellung eines mit einem wässrigen Medium beladenen Speichers auf Basis eines hydrophoben Polymers, umfassend zumindest die Schritte:
  - der Auswahl eines porösen hydrophoben Polymersubstrats in Form von Partikeln, wobei das Polymersubstrat eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 und 200 µm aufweist,
  - Hydrophilieren des in Partikeln vorliegenden Polymersubstrats an zumindest einem Teil seiner gesamten, die äußere Oberfläche und die Oberfläche seiner Poren umfassenden Oberfläche und
  - Beladung des hydrophilisierten in Partikeln vorliegenden Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium bis zu einer Beladung von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Speichers, durch Inkontaktbringen des hydrophilisierten Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium.
32. Verfahren zur Herstellung eines mit einem wässrigen Medium beladenen Speichers auf Basis eines hydrophoben Polymers, umfassend zumindest die Schritte:
  - der Auswahl eines porösen hydrophoben Polymersubstrats in Form von Partikeln, wobei das Polymersubstrat eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000 µm und eine zumindest teilweise offenporige Struktur mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 1 und 200 µm aufweist,
  - der direkten Beladung des hydrophoben Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium bis zu einer Beladung von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Speichers, durch Inkontaktbringen des

hydrophoben Polymersubstrats mit dem wässrigen Medium, wobei das wässrige Medium ein wasserlösliches Tensid enthält.

33. Mit einem wässrigen Medium beladener, aus Partikeln bestehender Speicher mit einer Beladung mit wässrigem Medium von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beladenen Speichers, wobei die Partikel aus einem hydrophoben Polymersubstrat gebildet sind, eine mittlere Partikelgröße zwischen 50 und 5000  $\mu\text{m}$  aufweisen und eine zumindest teilweise offenporige Struktur und einen mittleren Porendurchmesser zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  besitzen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006761

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J9/42 C08J9/28 C08J3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 129 420 A (CELANESE CORP) 27 December 1984 (1984-12-27) page 1, lines 1,2 page 5, line 1 – page 7, line 26 page 11, line 12 – page 13, line 22; claims; example I</p> <p>-----</p> <p>WO 02/22732 A (ZUCCHELLI UGO ; BASELLTECH USA INC (US)) 21 March 2002 (2002-03-21) page 1, paragraph 1 page 3, paragraph 5 – page 4, paragraph 3 page 5, last paragraph – page 6, paragraph 3 page 8, paragraph 2 – page 9, paragraph 2 page 14, paragraph 1-3; claims</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-33
X		1-33

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2004

Date of mailing of the international search report

20/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP2004/006761

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 482 600 A (HIMONT INC) 29 April 1992 (1992-04-29)  page 3, line 1 – page 4, line 13 page 5, line 47 – page 6, line 4 page 7, lines 24-51; claims; examples -----	1-8, 11-21, 25-33
X	EP 0 657 489 A (BRUGG AG KABELWERKE) 14 June 1995 (1995-06-14) column 1, lines 1-7 column 2, line 17 – column 2, line 39 column 4, line 31 – column 5, line 49; claims -----	1-33
X	WO 98/04618 A (FRANCOIS PHILIPPE ; RASCHE HEINZ HELMER (DE); DERLETH HELMUT (DE); BRE) 5 February 1998 (1998-02-05) page 1, paragraphs 1,2 page 3, paragraphs 2,3 page 4, paragraph 9 – page 5, paragraph 4 page 6, paragraph 3-6 page 7, paragraphs 1,2; claims; examples -----	1-33
X	WO 92/07899 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14 May 1992 (1992-05-14) page 1, lines 5-10 page 10, line 27 – page 12, line 7 page 22, line 28 – page 24, line 35; claims 1-3- -----	1-3, 18, 31, 33
X	EP 1 247 831 A (ASAHI CHEMICAL IND) 9 October 2002 (2002-10-09) paragraphs '0001!, '0026!, '0034!, '0074!; claims; examples -----	1
X	WO 97/20884 A (TABAKSBLAT RONALD ; DSM NV (NL); AUSSEMS HENDRIKUS FRANCISCUS (NL)) 12 June 1997 (1997-06-12) page 1, lines 7,8 page 13, line 5 – page 14, line 11; claims; examples -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006761

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0129420	A 27-12-1984	US 4501793 A		26-02-1985
		CA 1231810 A1		26-01-1988
		DE 3482377 D1		05-07-1990
		EP 0129420 A2		27-12-1984
		JP 1804088 C		26-11-1993
		JP 5010378 B		09-02-1993
		JP 60011536 A		21-01-1985
WO 0222732	A 21-03-2002	AU 2352502 A		26-03-2002
		BR 0107222 A		06-08-2002
		CA 2391461 A1		21-03-2002
		CN 1392888 T		22-01-2003
		WO 0222732 A1		21-03-2002
		EP 1315773 A1		04-06-2003
		JP 2004509201 T		25-03-2004
		PL 354404 A1		12-01-2004
		US 2003130436 A1		10-07-2003
EP 0482600	A 29-04-1992	IT 1243862 B		28-06-1994
		AT 131504 T		15-12-1995
		AU 645139 B2		06-01-1994
		AU 8670991 A		30-04-1992
		BR 9104552 A		09-06-1992
		CA 2053766 A1		24-04-1992
		CN 1061983 A , B		17-06-1992
		CS 9103202 A3		13-05-1992
		DE 69115433 D1		25-01-1996
		DE 69115433 T2		18-07-1996
		DK 482600 T3		22-01-1996
		EP 0482600 A2		29-04-1992
		FI 914996 A		24-04-1992
		HU 59439 A2		28-05-1992
		IL 99783 A		21-10-1994
		JP 3164856 B2		14-05-2001
		JP 6025477 A		01-02-1994
		KR 189211 B1		01-06-1999
		MX 9101692 A1		05-06-1992
		NO 914126 A		24-04-1992
		PT 99311 A , B		30-09-1992
		RU 2051931 C1		10-01-1996
		US 5166235 A		24-11-1992
		ZA 9108347 A		29-07-1992
EP 0657489	A 14-06-1995	CH 685878 A5		31-10-1995
		AT 200299 T		15-04-2001
		DE 59409711 D1		10-05-2001
		EP 0657489 A1		14-06-1995
		ES 2156145 T3		16-06-2001
		US 5496865 A		05-03-1996
WO 9804618	A 05-02-1998	DE 19630451 C1		08-01-1998
		DE 59701727 D1		21-06-2000
		WO 9804618 A1		05-02-1998
		EP 0915931 A1		19-05-1999
		JP 2000516973 T		19-12-2000
		US 6300468 B1		09-10-2001
WO 9207899	A 14-05-1992	AU 656747 B2		16-02-1995

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006761

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9207899	A	AU	8923791 A	26-05-1992
		CA	2094711 A1	01-05-1992
		DE	69120284 D1	18-07-1996
		DE	69120284 T2	06-03-1997
		EP	0555329 A1	18-08-1993
		JP	3099959 B2	16-10-2000
		JP	6502814 T	31-03-1994
		KR	216669 B1	01-09-1999
		WO	9207899 A2	14-05-1992
		US	5443727 A	22-08-1995
		US	5616246 A	01-04-1997
		US	5766473 A	16-06-1998
		US	5503746 A	02-04-1996
		US	5573668 A	12-11-1996
		US	6132849 A	17-10-2000
		IL	99671 A	31-03-1996
EP 1247831	A	09-10-2002	AU	1413701 A
			CA	2386378 A1
			EP	1247831 A1
			US	6689465 B1
			WO	0136522 A1
WO 9720884	A	12-06-1997	AU	7508696 A
			BR	9611930 A
			CN	1207749 A
			DE	69603504 D1
			DE	69603504 T2
			EA	563 B1
			EP	0865463 A1
			HU	9901311 A2
			JP	2000502129 T
			WO	9720884 A1
			PL	327084 A1
			US	6051618 A
			ZA	9610250 A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/006761

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J9/42 C08J9/28 C08J3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 129 420 A (CELANESE CORP) 27. Dezember 1984 (1984-12-27) Seite 1, Zeilen 1,2 Seite 5, Zeile 1 – Seite 7, Zeile 26 Seite 11, Zeile 12 – Seite 13, Zeile 22; Ansprüche; Beispiel I -----	1-33
X	WO 02/22732 A (ZUCCHELLI UGO ; BASELLTECH USA INC (US)) 21. März 2002 (2002-03-21) Seite 1, Absatz 1 Seite 3, Absatz 5 – Seite 4, Absatz 3 Seite 5, letzter Absatz – Seite 6, Absatz 3 Seite 8, Absatz 2 – Seite 9, Absatz 2 Seite 14, Absatz 1-3; Ansprüche ----- -/-	1-33

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- <sup>"A"</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- <sup>"E"</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- <sup>"L"</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- <sup>"O"</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- <sup>"P"</sup> Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- <sup>"T"</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- <sup>"X"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- <sup>"Y"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- <sup>"&"</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

9. September 2004

20/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/006761

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 482 600 A (HIMONT INC) 29. April 1992 (1992-04-29)  Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 13 Seite 5, Zeile 47 - Seite 6, Zeile 4 Seite 7, Zeilen 24-51; Ansprüche; Beispiele -----	1-8, 11-21, 25-33
X	EP 0 657 489 A (BRUGG AG KABELWERKE) 14. Juni 1995 (1995-06-14) Spalte 1, Zeilen 1-7 Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 2, Zeile 39 Spalte 4, Zeile 31 - Spalte 5, Zeile 49; Ansprüche -----	1-33
X	WO 98/04618 A (FRANCOIS PHILIPPE ; RASCHE HEINZ HELMER (DE); DERLETH HELMUT (DE); BRE) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Seite 1, Absätze 1,2 Seite 3, Absätze 2,3 Seite 4, Absatz 9 - Seite 5, Absatz 4 Seite 6, Absatz 3-6 Seite 7, Absätze 1,2; Ansprüche; Beispiele -----	1-33
X	WO 92/07899 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14. Mai 1992 (1992-05-14) Seite 1, Zeilen 5-10 Seite 10, Zeile 27 - Seite 12, Zeile 7 Seite 22, Zeile 28 - Seite 24, Zeile 35; Ansprüche 1-3- -----	1-3,18, 31,33
X	EP 1 247 831 A (ASAHI CHEMICAL IND) 9. Oktober 2002 (2002-10-09) Absätze '0001!, '0026!, '0034!, '0074!; Ansprüche; Beispiele -----	1
X	WO 97/20884 A (TABAKSBLAT RONALD ; DSM NV (NL); AUSSEMS HENDRIKUS FRANCISCUS (NL)) 12. Juni 1997 (1997-06-12) Seite 1, Zeilen 7,8 Seite 13, Zeile 5 - Seite 14, Zeile 11; Ansprüche; Beispiele -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006761

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0129420	A	27-12-1984	US	4501793 A		26-02-1985
			CA	1231810 A1		26-01-1988
			DE	3482377 D1		05-07-1990
			EP	0129420 A2		27-12-1984
			JP	1804088 C		26-11-1993
			JP	5010378 B		09-02-1993
			JP	60011536 A		21-01-1985
WO 0222732	A	21-03-2002	AU	2352502 A		26-03-2002
			BR	0107222 A		06-08-2002
			CA	2391461 A1		21-03-2002
			CN	1392888 T		22-01-2003
			WO	0222732 A1		21-03-2002
			EP	1315773 A1		04-06-2003
			JP	2004509201 T		25-03-2004
			PL	354404 A1		12-01-2004
			US	2003130436 A1		10-07-2003
EP 0482600	A	29-04-1992	IT	1243862 B		28-06-1994
			AT	131504 T		15-12-1995
			AU	645139 B2		06-01-1994
			AU	8670991 A		30-04-1992
			BR	9104552 A		09-06-1992
			CA	2053766 A1		24-04-1992
			CN	1061983 A , B		17-06-1992
			CS	9103202 A3		13-05-1992
			DE	69115433 D1		25-01-1996
			DE	69115433 T2		18-07-1996
			DK	482600 T3		22-01-1996
			EP	0482600 A2		29-04-1992
			FI	914996 A		24-04-1992
			HU	59439 A2		28-05-1992
			IL	99783 A		21-10-1994
			JP	3164856 B2		14-05-2001
			JP	6025477 A		01-02-1994
			KR	189211 B1		01-06-1999
			MX	9101692 A1		05-06-1992
			NO	914126 A		24-04-1992
			PT	99311 A , B		30-09-1992
			RU	2051931 C1		10-01-1996
			US	5166235 A		24-11-1992
			ZA	9108347 A		29-07-1992
EP 0657489	A	14-06-1995	CH	685878 A5		31-10-1995
			AT	200299 T		15-04-2001
			DE	59409711 D1		10-05-2001
			EP	0657489 A1		14-06-1995
			ES	2156145 T3		16-06-2001
			US	5496865 A		05-03-1996
WO 9804618	A	05-02-1998	DE	19630451 C1		08-01-1998
			DE	59701727 D1		21-06-2000
			WO	9804618 A1		05-02-1998
			EP	0915931 A1		19-05-1999
			JP	2000516973 T		19-12-2000
			US	6300468 B1		09-10-2001
WO 9207899	A	14-05-1992	AU	656747 B2		16-02-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006761

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9207899	A	AU 8923791 A CA 2094711 A1 DE 69120284 D1 DE 69120284 T2 EP 0555329 A1 JP 3099959 B2 JP 6502814 T KR 216669 B1 WO 9207899 A2 US 5443727 A US 5616246 A US 5766473 A US 5503746 A US 5573668 A US 6132849 A IL 99671 A	26-05-1992 01-05-1992 18-07-1996 06-03-1997 18-08-1993 16-10-2000 31-03-1994 01-09-1999 14-05-1992 22-08-1995 01-04-1997 16-06-1998 02-04-1996 12-11-1996 17-10-2000 31-03-1996
EP 1247831	A 09-10-2002	AU 1413701 A CA 2386378 A1 EP 1247831 A1 US 6689465 B1 WO 0136522 A1	30-05-2001 25-05-2001 09-10-2002 10-02-2004 25-05-2001
WO 9720884	A 12-06-1997	AU 7508696 A BR 9611930 A CN 1207749 A DE 69603504 D1 DE 69603504 T2 EA 563 B1 EP 0865463 A1 HU 9901311 A2 JP 2000502129 T WO 9720884 A1 PL 327084 A1 US 6051618 A ZA 9610250 A	27-06-1997 02-03-1999 10-02-1999 02-09-1999 16-03-2000 28-10-1999 23-09-1998 30-08-1999 22-02-2000 12-06-1997 23-11-1998 18-04-2000 23-06-1997